

MULTIEFFECTIVE NON-NOBLE METAL CATALYST

Publication number: CN1060793 (A)

Also published as:

 US5182249 (A)

Publication date: 1992-05-06

Inventor(s): REN WANG [CN]; SHANLIANG WU [CN]; ZHIGANG ZHANG [CN]

Applicant(s): HUADONG CHEMICAL INDUSTRY COLL [CN]

Classification:

- **international:** B01D53/94; B01J23/10; B01J23/83; B01J37/02; B01D53/94; B01J23/10; B01J23/76; B01J37/00; (IPC1-7): B01D53/36; B01J23/16; B01J23/74

- **European:** B01D53/94K2C; B01J23/10; B01J23/83; B01J37/02M4

Application number: CN19901002964 19901022

Priority number(s): CN19901002964 19901022

Abstract of CN 1060793 (A)

This catalyst can eliminate the hydrocarbons, CO and nitrogenous oxide in the exhaust of internal combustion engine and industrial waste gas, and has a transform efficiency which can be comparable with that of current noble metal catalyst and is especially preferable for NOx. It is suitable for long-term high-temp operation and its burning point is close to that of conventional noble metal catalyst. Its catalytic active component is a mixture of rare-earth metal oxide and non-noble metal oxide.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1060793A



(12)发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90102964.5

[51] Int.Cl^b

B01J 23/74

(43)公开日 1992年5月6日

[22]申请日 90.10.22

[71]申请人 华东化工学院

地址 200237 上海市梅陇路130号

[72]发明人 汪 仁 吴善良 张志刚

[74]专利代理机构 华东化工学院专利事务所

代理人 盛志范

B01J 23/16 B01D 53/36

说明书页数: 7 附图页数:

[54]发明名称 非贵金属三效催化剂

[57]摘要

一种非贵金属三效催化剂,它具有消除内燃机排放气及工业废气中的烃类、一氧化碳和氮氧化物的功能。它的转化效能可与当前的贵金属催化剂相媲美,尤其对于 NO_x 具有优异的转化性能。它能耐受长期的高温作业;其起燃温度接近常规的贵金属催化剂的起燃温度。在此催化剂中,催化活性组分是稀土金属氧化物与非贵金属氧化物的混合物。

<07>

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1. 一种消除一氧化碳、烃类和氮氧化合物的催化剂，其中包含：
第一载体；
第二载体，它形成在所述之第一载体上，其中包含：
 金属氧化物：选自包括铝、锰、钒、铬、钼、铁、钨、钛、钾、
 锌、钡的一组元素中，及
 稀土金属氧化物：选自包括镧、铈、钇的一组元素中；
催化层，它形成于所述之第二载体上，其中包含下列物质形成之混合物：
 - (1) 铝、铈、钴、铜、锰、镍及钾的氧化物；
 - (2) 至少有一种金属的氧化物选自第一组元素，此组元素包括
 钡、铜、铬、铁、钼、铌、钽、钛、钒、钨和锌；
 - (3) 至少有一种稀土金属氧化物选自第二组元素，此组元素包
 括铕、镝、钕、镨、钍、钐。
2. 一种用于消除一氧化碳、烃类和氮氧化合物的催化剂，其中包含：
第一载体；
第二载体，它形成在所述的第一载体上，其中包含：
 金属氧化物：选自包括铝、锰、钒、铬、钼、铁、钨、钛、钾、
 锌、钡的一组元素中，及
 稀土金属氧化物：选自包括镧、铈、钇的一组元素中；
催化层，它形成于所述之第二载体上，其中包含下列物质形成之混合物：
 - (1) 铝、铈、钴、铜、锰、镍及钾的氧化物，
 - (2) 至少有一种金属的氧化物选自第一组元素，此组元素包括
 钡、铜、铬、铁、钼、铌、钽、钛、钒、钨和锌，以及
 - (3) 至少有一种稀土金属氧化物选自第二组元素，此组元素包
 括铕、镝、钕、镨、钍、钐。

上述混合物之中诸成分作如下之安排，存在着至少一种选自上述第一组或第二组元素的氧化物，或兼有二者的混合物，它们以个别氧化物

相存在，这些个别氧化物相环绕着铝、铈、钴、镧、锰、镍、钾氧化物，亦环绕着某些选自上述第一组及第二组之元素的氧化物与选自铝、铈、钴、镧、锰、镍、钾的氧化物之间生成的化合物。

3. 如权利要求2所述的催化剂，其中所述之化合物，可用通式 AB_2O_4 或 ABO_3 表示，或为二者之混合物，其中A与B是不同的元素，这些元素选自包括铝、铈、钴、镧、锰、镍、钾的一组元素中和上述第一组及第二组元素中。
4. 如权利要求1~3所述的催化剂，其中所述之第一载体为多孔性的整块状陶瓷基体，其孔容积范围为0.1~0.5毫升/克。
5. 如权利要求1~3所述的催化剂，其中所述之第一载体为颗粒状氧化铝，其比表面积在1~100米²/克之间。

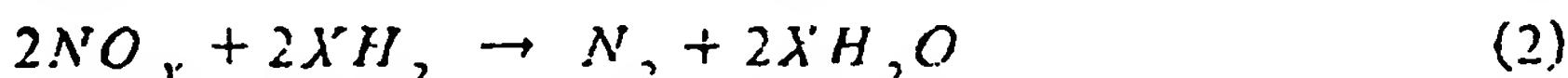
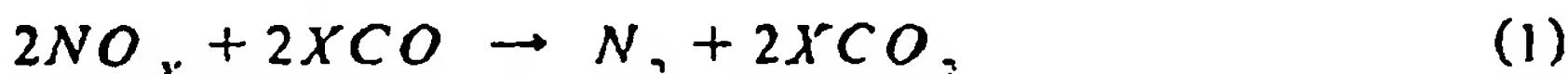
说 明 书

非贵金属三效催化剂

本发明为用于消除内燃机排气中的一氧化碳、烃类和氮氧化物以及净化工业废气的非贵金属催化剂。

在许多用途中内燃机为主要的动力源，但是其排气中所含的燃烧副产物，主要是一氧化碳、烃类、氮氧化物都对环境有不利的影响。同样，从许多制造工业过程中，诸如油漆的制造和使用过程中，所产生的有害气体均会危害环境，消除这些污染的常用方法之一是用催化转化方法，即在发动机排气或工业废气排放入大气之前，先经装有催化剂的催化转化器使之净化。这类催化剂虽然有许多的特定构造，但通常均由含一种或几种贵金属的混合物组成，诸如一层或几层钯、铑或铂分散于多孔的基质上，其中铂与钯主要用于催化氧化以消除烃类和一氧化碳，而铑则作为消除氮氧化物的主要催化活性组分。

在汽车排气转化器中，氮氧化物可经下列反应消除，



已知对于消除 NO_x ，反应 (2) 为更有效之途径。故催化作用如按反应 (2) 进行，则对 NO_x 的转化效率可以大大提高。但是当用常规的贵金属三效催化剂时，其 NO_x 的消除主要是经反应 (1) 进行 (参见 W.C. Heeks, R.B. Breneman 《负载量与还原温度对用于以 CO 还原 NO_x 的铑 / 硅催化剂的效应》; F.C.M.J.M. Van Dieft 等 《铂铑和不同的 Pt-Rh 合金表面对氧、氧化氮、一氧化碳和氮的反应活性之俄歇能谱研究》; P.W. Goodman 等 《在单晶和负载型铑催化剂上一氧化碳、氧和二氧化氮还原的机理，用超真空表面科学解释高压反应速率》)。

使用贵金属催化剂的转化器的固有问题随着贵金属的供应日益稀缺，其价格日益增高，而且其供产量不足以满足不断增长的需求。为了解决这些问题，已经提出用某些非贵金属催化剂取代贵金属催化剂。但是，这些非贵金属催化剂都未能具备合宜的催化性能以满足现代排放标准的需要。它们不能承受操作中的高空速负荷条件，而且由于现代发动机的排气

温度很高，以前提出的非贵金属催化剂，因热稳定性差，显著地缩短了其使用寿命。热稳定性差部分是由于这些以前提出的非贵金属催化剂对温度甚为敏感，导致烧结和再结晶，这就使得单位重量催化剂的催化活性表面下降。此外，在高温下，某些非贵金属氧化物间能相互反应形成无催化活性之化合物，导致失效。

简而言之，以前尚未曾有过非贵金属催化剂能在下列几方面具备适合之综合性能：即良好的三效催化活性，能承担高空速，起燃温度低，高耐热性，高机械强度。而且还没有一种非贵金属催化剂能具备必要的工作寿命，可以在经济上取代现行的贵金属催化剂。

过去提出的非贵金属催化剂的例子，可见美国专利 3,956,189 和 3,914,389。这些专利中将金属氧化物，如铜、钴与锰的氧化物沉积于不同的常用载体上；或用特定的化合物如镧、铜、锰氧化物，而不用载体。

在美国专利 4,637,995、3,498,927、4,631,268 和联合王国专利公开号 2,612,616 中，叙述用不同类型的整块状担体结构物，作为含不同金属的催化剂的基础载体。但是，这些催化剂均有缺点，导致其不合格，未能进入实用。这些缺点包括如上所述之低热稳定、承担之空速低，而且这些过去提出的非贵金属催化剂的转化氮氧化物的能力未能达到三效催化剂作业的要求。

某些过去提出的整块状催化剂担体，亦具备高表面积的载体相，它与陶磁基质在一起，以一种整体非连续相的形态存在。Lachman（美国专利 4,631,267）与 DeAngelis（美国专利 4,637,995）就是用这样的过程和材料。Lachman 提出，如用固体起始原料时，在形成最终产品之前，必须使原料充分混合，许多的混合过程是费时的，而且需要特殊装备。

本发明的目的在于提供一种用金属氧化物与稀土金属氧化物作新颖的组合，用以取代贵金属，从而解决了贵金属催化剂的价格和供应的问题，并克服了以往所提出的非贵金属催化剂的缺点。须要指明，本发明中的催化剂在具备优良的转化 HC 与 CO 的能力的同时，尤其对 NO_x 有优异的转化能力。更须指明，本发明中的催化剂有优良的耐热性，能作业至 1000°C 而不丧失其催化功能或活性。

本发明包含：用陶瓷材料为第一载体，将第二载体沉积在第一载体

上，或浸渍入第一载体中，此第二载体包含一种由铜系元素氧化物来稳定的金属氧化物之混合物，并将包含金属氧化物与稀土金属氧化物的催化活性层沉积于第二载体上，或浸渍至第二载体中，共同造成高催化活性构造。在特定情况下，包含第二载体与催化活性层的涂层是由选自表 1 所示的稀土金属氧化物和其他非贵金属氧化物所组成，在表中列出了它们的相对重量比。从表中所示任一氧化物的重量比，可以换算出该氧化物在催化剂氧化物总体中的重量百分比，即该氧化物的重量比除以该氧化物重量比与催化剂中所包含的其余氧化物之重量比之总和。

表 1

A. 在氧化物涂层中的金属氧化物 (重量比)		
Al ₂ O ₃ (2-50)	MnO ₂ (1-6)	
Co ₂ O ₃ (1-4)	CuO (最高为 20)	V ₂ O ₅ (最高为 3)
Cr ₂ O ₃ (最高为 1)	NiO ₃ (最高为 2)	WO ₃ (最高为 2.5)
Nb ₂ O ₃ (最高为 4)	Ta ₂ O ₅ (最高为 2)	Fe ₂ O ₃ (最高为 2)
NiO (1-5)	TiO ₂ (最高为 1)	K ₂ O (0.5-1)
ZnO (最高为 2)	BaO (最高为 2)	
B. 在氧化物涂层中的稀土金属氧化物 (重量比)		
La ₂ O ₃ (1-5)	CeO ₂ (0.5-10)	
Pr ₂ O ₃ (最高为 3)	Nd ₂ O ₃ (最高为 0.5)	Y ₂ O ₃ (0.05-6)
Eu ₂ O ₃ (最高为 3)	Gd ₂ O ₃ (最高为 0.25)	
ThO ₂ (最高为 2)	Sm ₂ O ₃ (最高为 3)	

具有上述组成的催化剂层能催化下列反应：



由反应 (3) 和 (4) 生成具有高还原活性的氢，比 CO 具有更高的还原电位，这样就能加速按 (2) 所进行的 NO_x 的还原过程，结果由本发明中的非贵金属催化剂所达成的 NO_x 的还原效率，就明显地高于按反应 (1) 还原 NO_x 的对应的贵金属催化剂所能达成的 NO_x 的还原效率。

催化活性层的复合构造中包含个别金属氧化物相的混合物及在其间存在的固态化物，即存在着化学式量化合物和非式量化合物及结晶相和无定形相物质。此固态化合物的例子是尖晶石型晶体 AB_2O_4 ，如 $CuCO_2O_4$ ，及钙钛矿型晶体 ABO_3 ，如 $LaMnO_3$ 和 $LaCoO_3$ 。在此复合构造中还有其它含两种金属组元的氧化物，它们可以是由一种作为母晶的金属氧化物，被微量的另一种金属氧化物掺杂而生成的，例如 Mn_2O_3 被 Fe_2O_3 掺杂。

前面所描述的催化活性层的复合构造，起着以热稳定的组分分隔或“屏蔽”那些易于烧结及再结晶的催化活性组分的作用。所用的高热稳定组分以微粒分散于整个催化活性层中，并紧密地附着于低热稳定性的催化活性组分之上。这类热稳定的屏蔽组分的例子，包括 Ce 、 Cr 、 W 、 Y 等氧化物。如 Ce 的氧化物形成环绕着活性氧化物 Cu 、 Co 、 Mn 等氧化物的网状结构，又如 Cr 的氧化物则成为细粒附着于具有催化活性的 Cu 氧化物之上，这种具有屏蔽构造的催化剂，在以往的非贵金属催化剂中，从未在实际上获得过。

上面描述的复合构造，是由下面的实例描述中所叙述的可控制的制造过程达成的。

发明人已进行大量的排放测试，以评定其非贵金属催化剂的转化效率。这些测试是在实际的汽车上，并据美国环保局 87-FTP LA-4 试验法进行的。发动机的选择是随机取样。其结果见表 2。

表 2

排放中的物质	HC 克/英里	CO 克/英里	NO_x 克/英里
不同转化器	5.690	25.227	0.462
用本发明中的非贵金属转化器	0.538	4.844	0.074
转化效率 (%)	90.5	80.8	84.0

上表所列之转化效率结果，可与贵金属催化剂之效率相媲美。这些结果是从随机选择的已超过 8000 英里道路行驶的发动机中获得的。

下面将参照一特例，对本项发明予以进一步描述。

在此特例中，主载体（或第一载体）是一种具有高孔容积（0.1~0.5ml / gm）的整块型的陶瓷材料基体。

在构成负载的第二载体时，是将陶瓷基体（第一载体）浸置于含有如下重量比的硝酸盐溶液中：148.5 份 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，2.61 份 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，4.31 份 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的 50% 溶液与 0.662 份 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在 10°C ~ 30°C 下浸置 10 至 60 分钟。将浸过的基体取出后，于 120°C 下干燥 2 小时，使其水含量降至 0.2%。然后在 400°C ~ 600°C 熔烧 4 至 10 小时。经焙烧后生成的第二载体含有下述重量比的氧化物：

氧化物	La_2O_3	Al_2O_3	Y_2O_3	MnO_2
重量比	1	30	0.2	1

可在溶液中加入不同的可供选择的金属盐类，由之可获得其他的第二载体实例，其所含氧化物不全同于本例。这些可供选择的组元，可由下列一组物质中选取： Al_2O_3 、 V_2O_5 、 CeO_2 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 WO_3 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 ZnO 与 BaO 。

在全部载体中（包括第一与第二载体），作为第二载体的金属氧化物之重量百分率为 2~15%。

在本例中，将含有焙烧过的第二载体之基体，再浸置于含有下列稀土与其他非贵金属的硝酸盐溶液中，其重量比为：2.61 份 $\text{La}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，3.03 份 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，17.24 份 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的 50% 溶液和 1.03 份 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在 10~30°C 浸 10~60 分钟。具有焙烧过的第二载体之基体经浸渍过上述溶液后，即移至 100°C ~ 110°C 干燥器中干燥 2~4 小时，干燥后，再按下列之升温程序焙烧，制成本发明所说的非贵金属三效催化剂。

步 骤	温 度 (℃)	干 燥 时间 (小时)
1	120	1
2	300	2
3	500	4
4	800	2

在上例中，亦可用颗粒状的氧化铝基体来取代上例中的第一载体，常用的颗粒范围为 0.15~0.4 厘米，比表面积为 1~100 米² / 克。

对于按上述过程制成的第二载体与催化活性层的复合构造，再简要地描述如下：

在第二载体中，La 与 Y 离子被掺杂于 γ -Al₂O₃ 的结晶构造中，因此降低了 γ -Al₂O₃ 中的离子迁移性，形成一种能抗烧结与相变重结晶的构造。

在催化活性层中，Mn 与 Ce 的氧化物为主要催化活性成分，它们的细微粒子之间，被围绕着的 Cr 的氧化物所分隔，并被 Ce 氧化物的网状结构所屏蔽。同时，生成含 La 的固态化合物，如 LaMnO₃，它们的热稳定性大大高于 Mn 的氧化物。

本发明中的非贵金属催化剂，能作业至高达 1000℃ 的温度而不损坏。其陶瓷基体的熔化温度为 1450℃ (2642 °F)。催化剂的正常作业温度范围为 250℃ ~ 800℃，其最低起燃温度为 150℃。

在上述非贵金属催化剂的制造过程中，可用任何种类的标准陶瓷基体，其合宜的孔容积范围为 0.2~0.5 毫升 / 克。

在上述所提出的实例中，已将本发明的描述予以具体化了。显然，那些熟悉的人，能在本专利的精神与范围内加以变化。在本专利给出了金属氧化物与稀土氧化物的比例范围，在此范围内，存在着最大催化效率的情况。在此公开的范围内，特定比的选取，则取决于特定用途所要求的性质。这种特定比的混合物，将提供所录寻求的最佳性能。同样，此处所描述之制造过程只是作为一个例子，并无其它含义。显然，那些熟悉的人，

也可用替代的制造方法来制成本发明中的金属氧化物及金属氧化物-稀土氧化物的混合物。使用符合本专利所公开的孔容范围的其他替代载体，显然可视作一种技术上的进展。